

半导体量子点的尺寸分布对其荧光的影响*

陈效双 刘兴权^V 陆卫 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所, 中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 基于量子局域模型, 用类似 Kane 平均场方法和 Lifshitz 几率观点获得半导体量子点体系的光荧光谱. 对直径为 d 的半导体量子点尺寸用对数高斯或高斯分布描述, 研究表明: 光荧光谱的线型在短波边不对称, 与实验观测一致; 尺寸服从一定的分布导致光荧光峰红移, 可用于获得表现激子束缚能; 尺寸分布对光荧光峰的宽度起重要作用.

关键词 半导体量子点, 光荧光, 尺寸分布.

0471.1

随着纳米技术的发展, 人们已经成功地制备出准零维电子系统(量子点)^[1~3], 研究工作主要集中在量子点的光学和输运性质^[4,5]. 由于很强的零维量子约束效应, 实验上观测到明显的光荧光峰移动. 特别是由间接带隙半导体材料制备的准直接带隙半导体材料, 能观测到可见光荧光^[6~9], 为半导体材料展示了更广阔的应用前景. 已报道的许多工作主要用量子局域模型来确定半导体量子点光荧光的起源和机制. 由于半导体量子点制备过程中, 不可避免地尺寸服从一定的分布, 对光荧光峰的位置和线型起到重要作用, 而对这方面的研究较少. 由于量子局域模型已广泛用于确定半导体量子点的电学和光学性质, 基于这一模型^[10~12], 本文提出简单的理论框架, 用最少的参数来解释半导体量子点的光荧光谱特性. 我们认为: 无序起着重要的作用, 并且模型化半导体量子点的尺寸服从对数高斯分布或高斯分布. 这一方法与 Kane 用平均场理论和 Lifshitz 用几率观点来解释 Urbach 带尾态光吸收的思想一致^[13,14]. 对 Urbach 带尾态的大量理论研究认为: 光吸收系数 $\alpha(E)$ 简单地正比于电子态密度^[11]. 在我们的公式中, 忽略了载流子弛豫和由于缺陷及热无序引起的带隙态, 希望用较少的参数来解释几种已报道的光荧光谱.

根据 Kane 和 Lifshitz 理论^[13,14], 基于已报道的实验结果^[6~9], 可以认为直径为 d 的半导体多量子点体系的尺寸服从对数高斯分布

$$P_d = \frac{1}{\sqrt{2\pi\log\sigma}} \exp\left[-\frac{(\log d - \log d_0)^2}{2\log^2\sigma}\right], \quad (1)$$

其中 d_0 为量子点的平均尺寸, δ 为尺寸均方误差, 直径为 d 的量子点参与光荧光过程的载流子浓度正比于 d^3 , 因此有

$$N_c = ad^3, \quad (2)$$

*国家自然科学基金和博士后基金资助的课题, 编号为 19374060
本文 1996 年 11 月 19 日收到, 修改稿 1997 年 1 月 22 日收到

其中 a 是常数.

对于含各种尺寸的半导体量子点样品,可能参与光荧光过程的载流子为式(1)和(2)的乘积,即

$$P_{cd} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\log\sigma}} b d^3 \exp\left[-\frac{(\log d - \log d_0)^2}{2\log^2\sigma}\right], \quad (3)$$

其中 b 是适当的归一化常数.

对半导体量子点,人们通常用有效重量近似来研究电子和空穴的量子局域化效应,并给出由于空间局域导致电子-空穴对的能量移动,我们称之为量子局域模型.本文主要讨论电子与重空穴局域能量移动对硅量子点体系荧光的影响,及忽略 $k=0$ 时空穴子带间的耦合和激子束缚能移尺寸变化.在量子点形状近似为球形和无限高势垒的条件下,我们获得量子点光荧光峰的位置主要源于载流子(电子和空穴)的能量移动,且正比于 $1/d^2$.光荧光能量 $\hbar\omega$ 由下式给出:

$$\hbar\omega = E_g - E_b + \frac{c}{d^2}, \quad (4)$$

其中 E_g 是体半导体带隙, E_b 是量子点的激子束缚能, c 是合适的量纲常数.由局域效应导致的能量移动是

$$\Delta E = \hbar\omega - (E_g - E_b), \quad (5)$$

定义与平均直径 d_0 相关的平均能移为

$$\Delta E_0 = c/d_0^2. \quad (6)$$

按照通常的做法,把式(3)变换到能量坐标来确定光荧光谱的线型,即

$$P(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\log\sigma}} b \int_0^\infty \delta(\Delta E - \frac{c}{d^2}) d^3 \exp\left[-\frac{(\log d - \log d_0)^2}{2\log^2\sigma} d(d)\right]. \quad (7)$$

对式(7)直接积分给出

$$\begin{aligned} P(\Delta E) &= \frac{b}{\sqrt{2\pi\log\sigma}} \frac{c^2}{2\Delta E^3} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\log d_0}{\log\sigma}\right)^2 \left(\frac{\log c - \log\Delta E}{\log c - \log\Delta E_0} - 1\right)^2\right] \\ &= \frac{k}{\Delta E^3} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\log d_0}{\log\sigma}\right)^2 \left(\frac{\log c - \log\Delta E}{\log c - \log\Delta E_0} - 1\right)^2\right], \end{aligned} \quad (8)$$

其中 $k = bc^2/2\sqrt{2\pi\log\sigma}$ 是归一化常数.

我们注意到,假如 $\log\sigma$ 是很小量,光荧光线型近似对数高斯分布.对有限 $\log\sigma$,参数 $1/\Delta E$ 产生不对称曲线,在短波有肩型(高能边),这与实验观察结果一致^[6-8].我们还注意到,当 $\log\sigma/\log d_0 \rightarrow 0$ 时,光荧光的位置等于量子局域的平均上移能量.然而,对适当的 $\log\sigma$,光荧光的位置将小于 ΔE_0 ,这意味着激子束缚能 $E_b = E_g + \Delta E_p - \hbar\omega_p$,而不是 $E_b = E_g + \Delta E_0 - \hbar\omega_p$,其中 ΔE_p 是考虑量子点尺寸分布后的量子局域能移, $\hbar\omega_p$ 是实验观察的荧光峰位置,可用于获得表观激子束缚能.下面,我们用硅量子点(纳米团簇)聚集体为例,选择几个与上述

理论框架相关的代表性参数,根据我们的表达式进行计算并与实验报道的光荧光谱相比较.比较中利用 $\hbar\omega(\text{eV})=12.4/\lambda$ 来转变波长与能量的关系.在计算中,采用的主要物理量为:硅带隙 E_g 为 $1.14\sim 1.17\text{eV}$,依赖于温度,激子束缚能为 $E_b=0.08\text{eV}$ ^[16],与局域能相关的常数 $c(c/d^2)$ 取自文献[11]和[12]计算的结果,这里我们取电子有效质量 $m_e=0.19m_0$,空穴有效质量 $m_h=0.286m_0$ ^[17], m_0 为电子的真空质量,常数 c 为 $1323\text{eV}\cdot\text{\AA}$.为了说明尺寸分布对荧光峰位置和宽度的影响,图 1 给出平均直径 d_0 为 55\AA , σ 分别为 $0.05\log d_0$, $0.1\log d_0$, $0.15\log d_0$ 和 $0.2\log d_0$ 的量子点体系荧光谱,我们发现,当 $\log\sigma$ 增大,光荧光峰位置明显地向长波(低能方向)移动,并且峰变宽、峰的对称性亦变差,这表明尺寸分布导致荧光峰位置移动和峰增宽,有助于对量子点体系荧光谱的实验解释,及获得一些物理上的重要参数.

我们计算了几个实验观察的量子点体系光荧光谱.图 2 给出理论谱(实线)与在低功率密度下实验观察结果(虚线)的比较^[7],

我们看到不对称的理论线型在短波(高能)边具有肩型,与实验荧光谱一致,从图中明显看到光荧光谱的线型偏离对数高斯线型.理论计算的荧光谱平均直径 d_0 分别为 45\AA 和 55\AA , $\log\sigma$ 均为 $0.1\log d_0$,如图 2(a)和(b).不考虑量子点体系的尺寸分布时,用平均能量上移 ΔE_0 在图 2 中垂直线表示光荧光峰的位置.更值得注意的尺寸分布导致光荧光峰的能量下移,由此我们获得表观激子束缚能 $E_b=E_g+\Delta E_p-\hbar\omega_p$,而不是 $E_b=E_g+\Delta E_0-\hbar\omega_p$.例如:

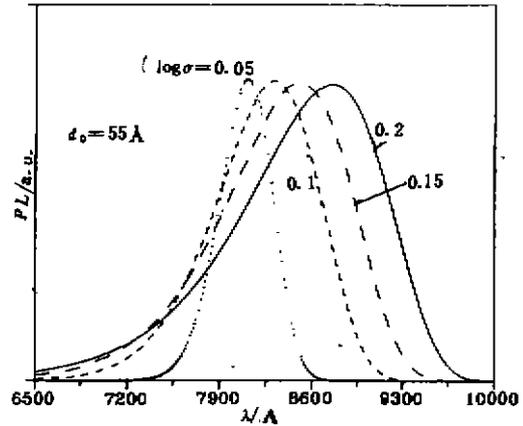


图 1 具有对数高斯尺寸分布量子点体系的光荧光(PL)谱

Fig. 1 The PL spectra for quantum dots with logarithmic Gaussian size distribution

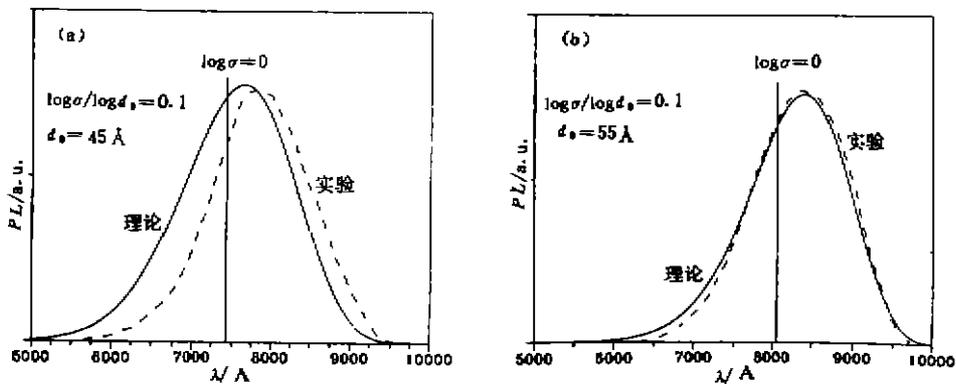


图 2 实验(虚线)和理论(实线)光荧光谱作为波长(\AA)的函数的比较

Fig. 2 Comparison of the experimental^[7](dashed line) and theoretical (solid line) PL spectra in arbitrary units as a function of the wavelength (\AA).

我们获得平均直径为 55 Å 的硅量子点的激子束缚能是 0.10 eV, 其中 $\hbar\omega_p = 1.48 \text{ eV}$ ^[7] 为实验观察到的光荧光峰位置, ΔE_p 为考虑尺寸分布时理论计算的量子点体系能量移动值, $\Delta E_0 - \Delta E_p$ 是尺寸高斯分布导致的荧光峰的附加移动, E_g 是硅的体带隙. 用量子局域模型, 忽略硅量子点尺寸分布, 实验^[7]获得的激子束缚能大于理论计算值^[8]. 一般地说, 若不考虑尺寸分布的量子局域模型, 仅用平均尺寸计算量子点的局域能, 得到的局域能偏高, 例如图 2 中垂线表示的光荧光峰位置远远偏离实验观察到的光荧光峰位置. 因此, 考虑尺寸分布, 排除过高估算局域能部分的激子束缚能 ($E_b \leq 0.10 \text{ eV}$) 更合理. 进一步, 我们发现实验光荧光峰在图 2(a) 为 1.59 eV, 在 (b) 为 1.48 eV, 与考虑量子点尺寸对数高斯分布的量子局域模型的结果一致. 考虑尺寸分布的量子局域模型很好地解释了硅量子点体系的光荧光峰的蓝移, 另一方面, 当考虑温度效应时, 作为能量函数的光荧光谱必须考虑量子点中电子和空穴的温度分布函数. 形状统计平均效应也将导致光荧光谱变化, 详细的温度和形状效应对光荧光峰的影响将另文报道^[9]. 尽管量子点光荧光谱的特征可能部分地起源于上述的因素, 然而量子点的尺寸分布不仅影响光荧光谱, 也影响其物理本质.

本文基于量子局域模型, 用类似于 Kane 的平均场方法和 Lifshitz 几率的观点获得半导体量子点体系的光荧光谱. 考虑到实验上制备均一尺寸量子点材料的困难, 对直径为 d 的半导体量子点体系尺寸用对数高斯或高斯分布描述. 研究表明: (1) 光荧光谱的线型在长波边不对称, 与实验观测一致; (2) 由于尺寸服从一定的分布导致光荧光峰红移, 可用于获得表观激子束缚能; (3) 尺寸分布对光荧光峰的宽度起着重要的作用.

参考文献

- 1 Arakawa Y, Sakaki H. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**:939
- 2 Oshinowo J, Nishioka M, Ishida S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**:1421
- 3 Marzin J M, Gerard J M, Izrael A, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**:716
- 4 Norris D J, Sacra A, Murray C B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**:2612
- 5 Cleight J W, Hornbeck E S, Dechpande M R, et al. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**:15727
- 6 Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**:2376
- 7 Zhang D, Kolbas R M, Milewski P D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**:2684
- 8 Maeda Y. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**:1658
- 9 Ye Qiuyi, Tsn R, Nicollian E H. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**:1806
- 10 Brus L E, Chem J. *Phys.*, 1986, **90**: 2555
- 11 Xia Jianbai. *Phys. Rev. B*, 1989, **40**:8500
- 12 Yoffe A D. *Adv. Phys.*, 1993, **42**:173
- 13 Kane E O. *Phys. Rev.*, 1963, **131**:79
- 14 Lifshitz I M. *Adv. Phys.*, 1964, **13**:483
- 15 Sayakanit V, Glyde H R. *Comm. Cond. Mat. Phys.*, 1989, **13**:35
- 16 Takagahara T, Takeda K. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**:15578
- 17 Landolt Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology, eds. O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Berlin Springer, 1982
- 18 Xia J B, Cheah K W. *Appl. Phys. A*, 1994, **59**:475
- 19 Chen Xiaoshuang, Zhao Jijun, Wang Guanghou, et al. *Phys. Lett. A*, Accepted.

THE EFFECT OF SEMICONDUCTOR QUANTUM DOT SIZE DISTRIBUTION ON PHOTOLUMINESCENCE*

Chen Xiaoshuang Liu Xinquang Lu Wei Shen Xuechu

(National Laboratory for Infrared Physics and Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract A method similar to those of Kane's mean-field approach and Lifshitz's probabilistic arguments, and the quantum confinement model were used to obtain the photoluminescence (PL) spectra from ensembles of semiconductor quantum dots. The diameters d of semiconductor quantum dots were considered with a logarithmic Gaussian or Gaussian sizedistribution. It was demonstrated that (1) a PL spectrum with a line-shape asymmetry on the wavelength (or energy) scale is in agreement with the experiments; (2) due to the size distribution a red-shift in the PL spectrum can be found and thus used to obtain the physically reasonable exciton binding energy; (3) the size distribution plays an important part in the broadening of the PL peak.

Key words semiconductor quantum dots, photoluminescence, size distribution.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China and the National Postdoctoral Foundation of China